

JP Patent No. 3258841

[Claim 1]

A lithium secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte composed of a solute and a solvent, wherein

said positive electrode includes an electrode material formed of composite particles of Li_2MnO_3 and LiMO_2 (where M is at least one element selected from the group consisting of Co and Ni) in which Li_2MnO_3 is present at least on the particle surfaces.

[Claim 2]

A lithium secondary battery set forth in claim 1, wherein said composite particles contain LiMO_2 inside the particles and Li_2MnO_3 on the surfaces of the particles.

[Claim 3]

A lithium secondary battery set forth in claim 1, wherein said composite particles contain LiMO_2 and Li_2MnO_3 uniformly mixed in the particles.

[Claim 4]

A lithium secondary battery set forth in claim 1, wherein said composite particles have a ratio of the number of Mn atoms to the total number of M atoms and Mn atoms in the range from 0.005 to 0.2.

[Claim 5]

A lithium secondary battery set forth in any of claims 1 to 4, wherein said solvent comprises cyclic carbonic acid esters, non-cyclic carbonic acid esters, or a mixed solvent of cyclic carbonic acid esters and non-cyclic carbonic acid esters.

THIS PAGE BLANK (USPTQ)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3258841号

(P3258841)

(45) 発行日 平成14年2月18日 (2002. 2. 18)

(24) 登録日 平成13年12月7日 (2001. 12. 7)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|-------|---------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 |
| | 4/02 | 4/02 C |
| | 10/40 | 10/40 A |
| // C 0 1 G 45/00 | | C 0 1 G 45/00 |
| | 51/00 | 51/00 A |

請求項の数 5 (全 5 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|---------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-334249 | (73) 特許権者 | 000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 |
| (22) 出願日 | 平成6年12月16日 (1994. 12. 16) | (72) 発明者 | 小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 |
| (65) 公開番号 | 特開平8-171935 | (72) 発明者 | 西尾 晃治 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 |
| (43) 公開日 | 平成8年7月2日 (1996. 7. 2) | (72) 発明者 | 斎藤 俊彦 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 |
| 審査請求日 | 平成12年3月2日 (2000. 3. 2) | (74) 代理人 | 100095762 弁理士 松尾 智弘 |
| | | 審査官 | 天野 斉 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、負極と、溶質及び溶媒からなる非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、少なくとも粒子表面に Li_2MnO_3 が存在する、 Li_2MnO_3 と、 LiMO_2 (但し、MはCo及びNiから選ばれた少なくとも一種の元素) との複合体粒子を電極材料とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記複合体粒子が、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有してなるものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記複合体粒子は、 LiMO_2 と Li_2MnO_3 とが粒子中に均一に混在してなるものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記複合体粒子は、M及びMnの総原子数

に対するMnの原子数の比の値が0.005~0.2のものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記溶媒が、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒である請求項1~4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは LiMO_2 (但し、MはCo及びNiの少なくとも一種) を正極活物質とするリチウム二次電池の充放電サイクル特性を改善することを目的とした、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、

リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がないことから、正極活物質を適宜選定することにより高電圧化が可能である、エネルギー密度が高いなどの利点を有することから、次世代の二次電池として、注目されている。

【0003】而して、高電圧型のリチウム二次電池の正極活物質として、充電状態において高電位を示す LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 等の一般式 LiMO_2 （但し、MはCo及びNiの少なくとも一種）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物が提案されている。

【0004】しかしながら、この種の正極活物質を使用したリチウム二次電池には、非水電解液の溶媒の分解に対して正極活物質が高い活性を有することに起因して、正極の表面で溶媒の分解が起こるために、充放電サイクル特性が良くないという問題がある。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、溶媒の分解が起こりにくい、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（以下「本発明電池」と称する。）は、正極と、負極と、溶質及び溶媒からなる非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、少なくとも粒子表面に Li_2MnO_3 が存在する、 Li_2MnO_3 と、 LiMO_2 （但し、MはCo及びNiから選ばれた少なくとも一種の元素）との複合体粒子を電極材料とするものである。

【0007】上記複合体粒子としては、例えば、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有するものや、 LiMO_2 と Li_2MnO_3 とが粒子中に均一に混在するものが挙げられる。 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子が、放電容量の大きいリチウム二次電池を得る上で好ましい。

【0008】また、本発明電池に於ける複合体粒子は、M及びMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値が0.005～0.2のものが好ましい。この比の値が、この範囲を外れると、充放電サイクル特性が低下する傾向がある。

【0009】本発明電池の非水電解液の溶媒としては、充放電サイクル特性に特に優れたリチウム二次電池を得る上で、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒が好ましい。

【0010】環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートが例示され、また非環状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチル

カーボネート、メチルエチルカーボネートが例示される。環状炭酸エステルの中では、エチレンカーボネートが特に好ましい。

【0011】本発明電池の非水電解液の溶質としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 が例示されるが、特に制限されない。

【0012】本発明電池の負極としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを電極材料とするものが例示される。リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料や、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－錫合金、リチウム－鉛合金等のリチウム合金が例示される。

【0013】

【作用】少なくとも粒子表面に Li_2MnO_3 が存在する、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 （活物質）との複合体粒子が正極材料として使用されているので、正極の表面での溶媒の分解が起こりにくくなり、充放電サイクル特性が向上する。これは、粒子表面に存在する Li_2MnO_3 が、溶媒の分解に対して高い活性を示す LiMO_2 の活性を低下させるためと考えられる。因みに、 Li_2MnO_3 は、充放電には関与しない。

【0014】特に、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子を正極材料として使用した場合には、充放電サイクル特性が向上するだけでなく、理由は現在のところ定かでないが、 LiMO_2 の利用率が向上して放電容量も増大する。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1）

〔正極の作製〕 Li_2CO_3 と CoCO_3 とを、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比1.2:1.0で混合した後、 850°C で10時間熱処理して、 $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ を得た。次いで、この $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ と、 MnO_2 とを、 $\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比1.0:0.1で混合した後、 850°C で10時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0017】この正極材料を、X線光電子分光法を用いて、Arイオンエッチングにより徐々に表面から粒子内部まで分析したところ、Mnが表面にしか存在しないことが分かった。この事実から、この正極材料が、 LiCoO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0018】次いで、上記正極材料と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比80:10:10で混合した後、ペレット状に成型して、

正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕金属リチウム圧延板を打ち抜いて負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネート（EC）に LiPF_6 を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0021】〔電池の組立〕上記の正極、負極及び非水電解液を用いて扁平型の正極支配の本発明電池A1を組み立てた（電池寸法：外径24.0mm、厚み3.0mm）。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用した。

【0022】（実施例2） Li_2CO_3 と CoCO_3 と MnO_2 とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比1.2:1.0:0.1で混合した後、 850°C で20時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0023】この正極材料を、先と同様のX線光電子分光法により分析したところ、Mnが表面から内部にわたって均一に分布していることが分かった。この事実から、この正極材料が、 LiCoO_2 と Li_2MnO_3 とが粒子中に均一に混在した複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0024】次いで、この正極材料を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A2を組み立てた。

【0025】（実施例3） Li_2CO_3 と CoCO_3 と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}$ の原子比1.2:0.5:0.5で混合した後、 850°C で10時間熱処理して、 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。次いで、この $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ と、 MnO_2 とを、 $\text{Co}+\text{Ni}:\text{Mn}$ の原子比1.0:0.1で混合した後、 850°C で10時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0026】この正極材料を、先と同様のX線光電子分光法により分析したところ、Mnが表面にしか存在しないことが分かった。この事実から、この正極材料が、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0027】次いで、この正極材料を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A3を組み立てた。

【0028】（比較例1） Li_2CO_3 と CoCO_3 とを、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比1.0:1.0で混合した後、 850°C で20時間熱処理して、 LiCoO_2 を得た。この LiCoO_2 を正極材料として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B1を組み立てた。

【0029】（比較例2） Li_2CO_3 と CoCO_3 と

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}$ の原子比1.0:0.5:0.5で混合した後、 850°C で20時間熱処理して、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。この $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を正極材料として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B2を組み立てた。

【0030】〔充放電サイクル試験〕本発明電池A1～A3及び比較電池B1、B2について、3mAで4.1Vまで充電した後、3mAで3.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。結果を図1に示す。図1は、各電池の充放電サイクル特性を、縦軸に放電容量（mAh）を、また横軸にサイクル数（回）をとって示したグラフである。また、表1に、各電池の1サイクル目及び100サイクル目の各放電容量を示す。

【0031】

【表1】

| 電池 | 放電容量（mAh） | |
|----|-----------|----------|
| | 1サイクル目 | 100サイクル目 |
| A1 | 80 | 76 |
| A2 | 68 | 61 |
| A3 | 80 | 75 |
| B1 | 75 | 26 |
| B2 | 75 | 20 |

【0032】図1及び表1より、本発明電池A1～A3は、比較電池B1、B2に比べて、充放電の繰返しに伴う放電容量の低下が少なく、充放電サイクル特性に優れていることが分かる。

【0033】特に、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子を正極材料として使用した本発明電池A1及びA3では、充放電サイクル初期の放電容量も増大することが分かる。

【0034】〔非水電解液の溶媒の種類と充放電サイクル特性の関係〕非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートに代えて表2に示す種々の溶媒を使用したこと以外は実施例1と同様にして、溶媒のみが異なる12種の本発明電池A4～A15を組み立てた。次いで、これらの各電池について、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目及び100サイクル目の各放電容量を求めた。結果を表2に示す。なお、表2には、実施例1で組み立てた本発明電池A1の結果も、表1より転記して示してある。

【0035】

【表2】

| 電池 | 溶媒（混合溶媒の体積比は全て1：1） | 放電容量（mA h） | |
|------|--------------------|------------|-----------|
| | | 1 サイクル目 | 100 サイクル目 |
| A 1 | EC | 8 0 | 7 6 |
| A 4 | PC | 8 0 | 7 0 |
| A 5 | BC | 8 0 | 7 0 |
| A 6 | DMC | 8 0 | 7 4 |
| A 7 | DEC | 8 0 | 7 6 |
| A 8 | MEC | 8 0 | 7 4 |
| A 9 | EC/DMC | 8 0 | 7 4 |
| A 10 | EC/DEC | 8 0 | 7 6 |
| A 11 | EC/MEC | 8 0 | 7 4 |
| A 12 | THF | 7 5 | 6 0 |
| A 13 | γ -BL | 8 0 | 6 3 |
| A 14 | DME | 7 5 | 6 0 |
| A 15 | EME | 7 5 | 6 0 |

（注）EC：エチレンカーボネート、PC：プロピレンカーボネート、BC：ブチレンカーボネート、DMC：ジメチルカーボネート、DEC：ジエチルカーボネート、MEC：メチルエチルカーボネート、THF：テトラヒドロフラン、 γ -BL： γ -ブチロラクトン、DME：1，2-ジメトキシエタン、EME：1，2-エトキシメトキシエタン

【0036】表2に示すように、本発明電池A1，A4～A11は、本発明電池A12～A15に比べて、100サイクル目の放電容量が特に大きく、充放電サイクル特性に極めて優れている。この事実から、本発明に於ける非水電解液の溶媒としては、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒を使用することが好ましいことが分かる。

【0037】〔複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係〕実施例1と同様の方法により、複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量が異なる9種の正極材料を作製し、これらの正極材料を各同量使用したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池を組み立てた。次いで、これらの各電池について、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目及び100サイクル目の各放電容量を求めた。結果を図2に示す。

【0038】図2は、各電池に使用した複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係を、縦軸に1サイクル目又は100サイクル目の放電容量（mA h）を、横軸に複合体粒子中のCo及びMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値〔Mnの原子数/（Coの原子数+Mnの原子数）〕をとって示したグラフで

ある。同図より、充放電サイクル特性に特に優れたリチウム二次電池を得るためには、Co及びMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値が0.005～0.2である特定の Li_2MnO_3 含有量の複合体粒子からなる正極材料を使用することが好ましいことが分かる。

【0039】上記実施例では、本発明を扁平型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は電池の形状に特に制限があるわけではなく、円筒型、角型など、他の種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0040】

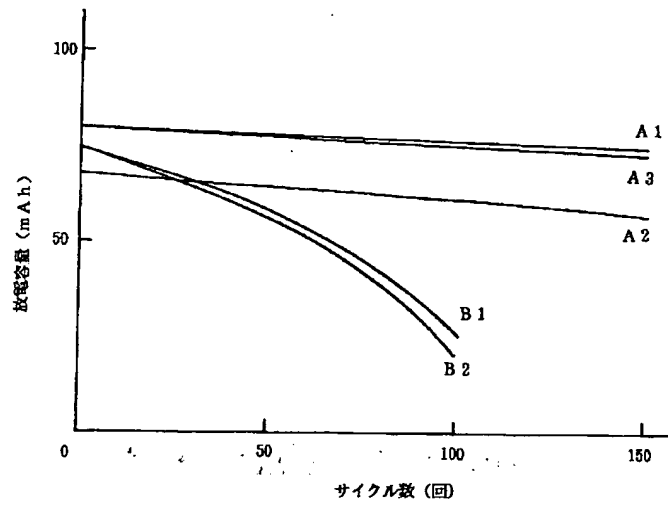
【発明の効果】非水電解液の溶媒の分解に対して高い活性を有する LiMO_2 の活性が粒子表面に存在する Li_2MnO_3 により低下しているため、正極の表面での溶媒の分解が起こりにくく、充放電を繰り返しても非水電解液が劣化しにくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

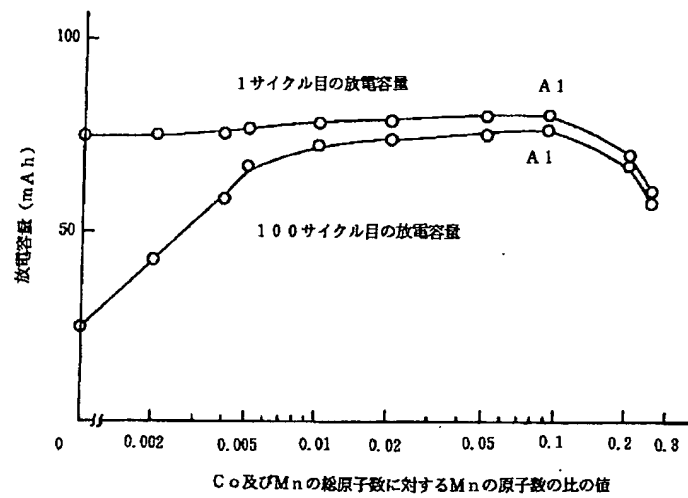
【図1】実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

【図2】複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係を示したグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 01 G 53/00

識別記号

F I

C 01 G 53/00

A

(56)参考文献

特開 平5-28995 (J P, A)

特開 昭63-114064 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

THIS PAGE BLANK (USPTO)